

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSHIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Building
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON

AUG - 7 2001

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01) | |
| Applicant's or agent's file reference G-64 (TOKU) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP01/03865 | International filing date (day/month/year) 09 May 2001 (09.05.01) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 11 May 2000 (11.05.00) |
| Applicant TOKUYAMA CORPORATION et al | |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|------------------------|---------------------------------|---|---|
| 11 May 2000 (11.05.00) | 2000-139023 | JP | 29 June 2001 (29.06.01) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

David MALEK

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/85613
PCT/JP01/03865

PCT

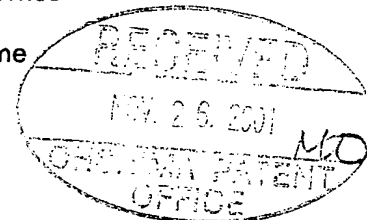
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Building
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON



NOV 27 2001

| | | | |
|---|--|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01) | | IMPORTANT NOTICE | |
| Applicant's or agent's file reference G-64 (TOKU) | | | |
| International application No. PCT/JP01/03865 | International filing date (day/month/year) 09 May 2001 (09.05.01) | Priority date (day/month/year) 11 May 2000 (11.05.00) | |
| Applicant TOKUYAMA CORPORATION et al | | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AU,CA,CN,EP,IN,NO

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 November 2001 (15.11.01) under No. WO 01/85613

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> Telephone No. (41-22) 338.91.11 |
|--|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

| | | |
|-------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 G-64 (TOKU) | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO1/03865 | 国際出願日 (日.月.年) 09.05.01 | 優先日 (日.月.年) 11.05.00 |
| 出願人(氏名又は名称) 株式会社トクヤマ | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

内部に気泡を有し、見かけ密度が 2.20 g/cm^3 以下である気泡入り多結晶シリコン。このシリコンは破碎の際、微粒子の発生が非常に少なく、かつ、容易に粉碎できる。

このようなシリコンは、水素の存在下で熔融させた水素を含むシリコンの液滴を 0.2 ～ 3 秒の間に、自然落下させ、液滴中に水素気泡を閉じこめた状態にまで冷却せしめることにより製造される。

このようなシリコンは、シリコンの析出・熔融が筒状容器の中で行われ、筒状容器内のシリコンの熔融域までクロロシラン類の供給管が挿入され、筒状容器とクロロシラン類の供給管との間隙にシールガスを供給する構造を有する装置内で製造される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B 33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B 33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAファイル (STN), WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A ✓ | JP 11-314996 A (有限会社デジタル・ウェーブ) 16.11月.1999(16.11.99) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A ✓ | JP 10-273310 A (三菱マテリアル株式会社) 13.10月.1998(13.10.98) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A ✓ | JP 10-33969 A (中田仗祐) 10.2月.1998(10.02.98) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.08.01

国際調査報告の発送日 14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 高崎 久子



4G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

多結晶シリコン、その製造方法および製造装置

5 技術分野

本発明は、新規な多結晶シリコン、その製造方法および製造装置に関する。詳しくは、軽質で、破碎時に発生する微粒子の発生量が極めて少ない気泡入り多結晶シリコンおよびそれを安定して製造する方法、並びに、該多結晶シリコンの製造にも適し、高速でかつ長期間安定して多結晶シリコンを連続的に製造することが可能である、工業的に極めて有用な多結晶シリコンの製造装置に関する。

背景技術

従来から、半導体あるいは太陽光発電用電池の原料として使用される多結晶シリコンを製造する方法は種々知られており、そのうちのいくつかは既に工業的に実施されている。

15 例えば、その一つはシーメンス法と呼ばれる方法であり、通電によりシリコンの析出温度に加熱したシリコン棒をベルジャー内部に配置し、ここにトリクロロシラン (SiHCl_3 、以下TCSという) やモノシラン (SiH_4) を、水素等の還元性ガスと共に接触させてシリコンを析出させる方法である。

上記の多結晶シリコンを粒子径が $300\text{ }\mu\text{m}$ から 2 mm 程度の粒径に破碎した
20 粒状体としての需要も高まりつつある。例えば、半導体用あるいは太陽電池の用途において、該粒状多結晶シリコンはこれを熔融して使用されている。

また、該粒状多結晶シリコンを酸水素火炎中に導入し、熔融蒸発させることで、粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微粒子状シリカを製造する技術も知られている。

さらに、可視光発光素子として注目されているシリコンナノ粒子は、ヘリウム
25 雰囲気中で、シリコンターゲットにエキシマレーザーを照射し製造されるが、該シリコンターゲットの材料として、粒状多結晶シリコンを簡単に入手することができれば、シリコンナノ粒子を効率的に製造できる。

上記粒状多結晶シリコンは、シーメンス法で製造したシリコンロッドを拳大に

破碎して得られるナゲットを、さらに細かく砕く方法によって製造されていた。

しかしながら、上記シリコンロッドを破碎して粒状多結晶シリコンを得ようとした場合、破碎が困難であるため砕く際に大量の薄片状、針状、および微粉状の、「微粒子」と呼ばれる破片が多量に発生する。かかる微粒子は、粉塵の発生原因
5 となり取扱いが困難である上、特に、1個の粒子径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の微粒子は、発火の危険性もあるため、慎重に廃棄処分されていた。そのため、原料に対する収率が落ちるばかりでなく、廃棄処分においても多大の労力を要していた。

一方、前記シーメンス法は高純度なシリコンが得られることが特徴であり、最も一般的な方法として実施されているが、析出がバッチ式であるため、種となる
10 シリコン棒の設置、シリコン棒の通電加熱、析出、冷却、取り出し、ベルジャーの洗浄、等の極めて煩雑な手順を行わなければならないという問題点がある。

また、多結晶シリコンを得るための別の方法として、流動層による析出方法がある。この方法は流動層を用い、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度のシリコン微粒子を析出核として供給しながら、上述のモノシランを供給してシリコン微粒子上にシリコンを析
15 出し、 $1\sim 2\text{ mm}$ のシリコン粒として連続的に抜出す方法である。

この方法はシリコンを抜出すために反応停止する必要が無く、比較的長期の連続運転が可能であることが特徴である。

しかしながら、工業的に実施されている上記方法は、析出温度の低いモノシランをシリコン原料として使用しているため、比較的低温域においても該モノシランの熱分解による微粉シリコンの生成や、反応器壁へのシリコンの析出等が起こりやすく、反応容器の定期的な洗浄または交換が必要となる。
20

また、流動状態にある析出途中のシリコン粒子が長時間に渡って反応器壁と激しく接触して摩擦するために生成シリコンの純度においても問題が残る。

上述の既存技術の問題を解決するため、特開昭59-121109号公報、特
25 開昭54-124896号公報、および特開昭56-63813号公報などによって、反応器の温度をシリコンの融点以上に加熱しながら、該反応器内に析出原料としてシラン類を供給し、シリコンを析出・溶融せしめてその融液を貯留し、溶融状態または溶融物を冷却固化した状態で、連続的または断続的に反応器外に

拔出す方法が提案されている。

ところが、特にモノシランを用いる方法においては、比較的低温のガス中でも自己分解して微粉状シリコンを生成しやすい性質をもつため、ガス下流域での閉塞が懸念される。

- 5 また、従来提案されているいずれの方法においても、反応器とシラン類供給管の接続部分またはその周辺部分の部材温度は、熔融温度からシリコンが析出しない温度までの温度勾配をもつ結果、その途中でシリコンが自己分解して析出する温度領域となる箇所が必ず存在し、工業的な実施において析出したシリコンによりかかる部分が閉塞することが懸念される。

- 10 そして、上記シリコンの析出による閉塞を防止するための有効かつ簡易な手段についての報告は為されていないのが現状である。

- また、特開平 1 1 - 3 1 4 9 9 6 号公報には、発熱固体と、該発熱固体の下部表面に対向して配置された高周波コイルと、該コイル面に設けられた少なくとも 1 個のガス吹き出し口とを備えた装置を用い、前記ガス吹き出し口から前記高周波コイルにより誘導加熱された前記発熱固体の下部表面に、析出成分を含む原料ガスを吹き付け、前記発熱固体の下部表面で前記析出成分の析出と溶解を行わせ、析出した熔融液を前記発熱固体の底部より滴下あるいは下降流出させて結晶例えば多結晶シリコンの製造を行う方法が開示されている。
- 15

- しかしながら、この方法は、高周波コイルと発熱固体が近接しているため、機能維持のため水冷を必要とする高周波コイルが熱を奪うのでエネルギー効率が低いという問題点がある。また、この公報には気泡入り多結晶シリコンの製造については何ら記載されていない。
- 20

発明の目的

- 従って、本発明の第 1 の目的は、多結晶シリコンの破碎物を製造するための破碎における微粒子の発生量が極めて少ない気泡入り多結晶シリコンを提供することにある。
- 25

また、本発明の第 2 の目的は、上記多結晶シリコンを再現性よく、安定に製造するための製造方法を提供することにある。

また、本発明の第3の目的は、上記多結晶シリコンの製造方法にも適し、多結晶シリコンを高速でかつ長期間安定して連続的に製造することが可能である、工業的に極めて有用な多結晶シリコンの製造装置を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

5 発明の開示

上記第1の目的に対して、本発明者らは、多結晶シリコンの粉碎における微粒子の発生機構が、多結晶シリコンの劈開性によることを確認した。すなわち、多結晶シリコンは劈開性が強いため、前記シリコンロッドを破碎して得られるナゲットをさらに破碎して、粒状多結晶シリコンにする際、薄片状、針状に割れた
10 微粒子が多量に発生しやすい。

そして、かかる劈開性を示す応力より小さい応力により、優先的に破碎される構造を多結晶シリコンの構造体に与えれば、破碎における微粒子の発生が抑えられるという知見に基づき、かかる構造として、多結晶シリコンの形態として従来では知られていない、気泡を包む構造を採ることによって、シリコンを破碎する
15 際のエネルギーが結晶の劈開面に作用するより優先して気泡壁の破壊エネルギーとして作用せしめることができ、通常のシリコンの破碎物と比べ、廃棄すべき微粒子物の発生率を格段に小さくすることに成功した。

また、上記気泡を存在させる効果を十分に発揮するためには、その存在量を特定の見かけ密度以下となる量とすることが有効であることを見出し、本発明を
20 完成するに至った。

それ故、本発明によれば、上記知見に基づき、本発明の上記目的および利点は、第1に、内部に気泡を有しそして見かけ密度が 2.20 g/cm^3 以下である気泡入り多結晶シリコンによって達成される。

また、本発明の第2の発明に対し、シリコン融液のような熔融金属中には気体が殆ど溶け込まないことが知られているが、本発明者らは、気体が水素の場合、ある程度の量で溶け込ませることができるという知見を得た。そして、かかる知見に基づき、研究を重ねた結果、シリコン融液に水素を接触させて溶け込ませた後、これを液滴として自然落下させ、かつ、特定の冷却条件で固化せしめること
25

により、該液滴に存在する水素が気泡として、気泡が内包された固化した多結晶シリコンが得られることを見い出した。

それ故、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、水素の存在下で熔融させた水素を含むシリコンの液滴を、0.2～3秒の間に、自然落下させそして液滴中に水素気泡を閉じ込めた状態にまで冷却せしめることを特徴とする、気泡入り多結晶シリコンの製造法によって達成される。

さらに、本発明の第3の目的に対し、本発明者らは、シリコンの析出面となる加熱体を筒状とし、その内面にてシリコンの析出・熔融を行うことが熱効率が高いことを確認した。そして、シリコンの析出温度に加熱された領域でも原料ガスが存在しなければシリコンは析出せず、また、原料ガスが存在する領域が析出温度に達していなければシリコンは実質的に析出しないという原理に基づき、モノシランに比してシリコンの析出開始温度がシリコンの融点により近いクロロシラン類を原料ガスとして使用し、該原料ガスの供給管を上記加熱体となる筒状の加熱体内に開口させて、原料ガスをシリコンの析出・熔融を行う高温領域内に直接供給すると同時に、該領域内に水素を供給し、かつ、原料ガスの供給管と筒状の加熱体との間隙にシールガスを供給することによって、反応装置内壁での固体シリコンの生成を極めて効果的に抑制しながら、熔融状態のシリコンを連続的に取り出すことが可能となることを見い出した。

それ故、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

(a) 下端にシリコン取出口となる開口部を有する筒状容器、

(b) 上記筒状容器の下端から任意の高さまでの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱装置、

(c) 上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内管よりなり、シリコンの融点以上に加熱された内壁により囲まれる空間に該内管の一方の開口を下方に向けて設けることにより構成されたクロロシラン類供給管、および

(d) 筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管、

を具備することを特徴とする多結晶シリコンの製造装置によって達成される。

また、上記装置により、本発明の気泡入り多結晶シリコンを効率よく得ることができる。すなわち、上記装置において、シリコンの析出・熔融領域には水素が存在するため、加熱体となる筒状容器の表面で生成するシリコン融液に水素を接触させて溶け込ませることができ、これを該筒状容器の下端開口部の縁より液滴
5 として自然落下させ、該液滴を適当な冷却材上に受けて冷却・回収することにより、前記気泡入り多結晶シリコンを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の多結晶シリコン製造装置の基本的な態様を示す概略図である。

図2は、本発明の多結晶シリコン製造装置の基本的な他の態様を示す概略図で
10 ある。

図3は、本発明の多結晶シリコン製造装置の代表的な実施態様を示す概略図である。

図4は、本発明の多結晶シリコン製造装置の代表的な他の実施態様を示す概略図である。

15 図5は、本発明の多結晶シリコン製造装置において使用される筒状容器の代表的な態様を示す断面図である。

図6は、本発明の多結晶シリコン製造装置において使用される筒状容器の代表的な他の態様を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明の気泡入り多結晶シリコンは、内部に気泡が存在する。このように、内部に気泡を持つ多結晶シリコン構造体は従来知られて無く、本発明の気泡入り多結晶シリコンの大きな特徴である。

すなわち、前記シーメンス法により得られる多結晶シリコンロッドは、製造上水素ガスを原料として使用するが、析出する多結晶シリコンは固体であり、水素
25 が溶け込む余地がない。

また、水素を原料の一つとしてシリコンを析出せしめ、該シリコンを融液で回収する方法も提案されているが、これらの方法において、融液は水素雰囲気外で取り出され、固化されるため、該固化体中の水素ガスは融液の状態において拡散

して消失している。

さらに、水素ガス中にて生成したシリコンを熔融状態で回転円盤上に滴下して飛ばすことにより多結晶シリコン粒子を製造する方法も提案されているが、かかる方法では、飛ばした際にシリコン融液の液滴の表面更新が激しく起こるため溶
5 け込んだ水素ガスが逃散して、溶け込んだ水素ガスが気泡にまで成長した多結晶シリコン発泡体を得ることができない。

さらにまた、モノシランを原料ガスとして使用し、流動床でポリシリコン粒子を成長させて得られる多結晶シリコンは、比較的多くの水素を取り込んでいるが、該水素は多結晶シリコン中にシリコンと結合して存在するため、気泡として存在
10 することができない。

本発明の気泡入り多結晶シリコンは、内部に気泡を有するものであれば、如何なる形状を成していてもよい。例えば、不定形の独立粒子の形状にあるのが一般的であり、好ましい。該独立粒子の大きさは、体積で0.01~3cc、特に、0.05~1ccの範囲に入る程度が好ましい。また、後述する製造方法において、得られる粒子が、冷却態様によっては、部分的に融着した凝集体として得ら
15 れる場合がある。かかる凝集体は、軽い破砕により、かかる融着部分を切り離して凝集を容易に解消することができ、容易に上記不定形の独立粒子とすることができる。

本発明の気泡入り多結晶シリコンは、独立粒子の集合体あるいは独立粒子の凝
20 集体の形態にあるのが好ましい。

また、独立粒子の集合体は、好ましくは100g中1個の独立粒子の重量が0.1~2gの範囲にある独立粒子が50g以上を占めて構成される。より好ましくは、同じ基準に対し、0.1~2gの独立粒子が80g以上を占める。

さらに、本発明の気泡入り多結晶シリコンの粒子は、複数個の独立気泡を含有
25 しかつそれらの独立気泡が粒子の中央部に存在する形態で得ることができる。

本発明において、上記気泡入り多結晶シリコン中の気泡の存在量は、見かけ密度が2.20g/cm³以下となる量、好ましくは2.0g/cm³以下となる量、さらに好ましくは1.8g/cm³以下となる量である。

通常、多結晶シリコンの真密度は 2.33 g/cm^3 であるが、気泡を含有させると見かけ密度が低下する。そして、本発明の気泡入り多結晶シリコンは、見かけ密度が 2.20 g/cm^3 以下となる量で気泡を含有させることにより、破碎時における微粒子の発生を著しく少なく抑えることができる。

- 5 なお、本発明において、見かけ密度は、ピクノメーターを使用して求めた粒子の体積と、重量から求めた値である。脱気は減圧脱気法によって行った。具体的には、粉体工学便覧（日刊工業新聞社、昭和61年2月28日発行）51～54頁に記載の方法が挙げられる。

- 10 本発明の気泡入り多結晶シリコンは、軽いので、そのまま単結晶シリコン製造用のるつばに、リチャージ用のシリコンとして供給する場合、るつば中におけるシリコン融液の飛沫の発生が少ないというメリットをも有し、破碎しない状態でも有用である。

- 15 上記気泡入り多結晶シリコンにおいて、上記のごとく気泡は多数が均一に存在していてもよいし、1つまたは数個の大きな気泡が存在していてもよいが、1つ当りの気泡直径は、 $50 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

本発明において、前記見かけ密度が過度に小さい多結晶シリコン発泡体は、製造が困難であると共に、取り扱いが困難となるおそれがあるため、一般に、多結晶シリコンは、見かけ密度が 1 g/cm^3 以上のものが好ましい。

- 20 本発明によれば、本発明の気泡入り多結晶シリコンの前記性質を利用して、本発明の気泡入り多結晶シリコンの破碎物が同様に提供される。この破碎物は、好ましくは平均粒径が $200 \mu\text{m}$ を超え 5 mm 以下である。なお、上記平均粒子径は、JIS-Z8801のふるいを用いて求めた。また、この破碎物は、気泡入り多結晶シリコンの気泡部分で破断された破断面を有していることが多い。

- 25 本発明の多結晶シリコンの気泡に存在するガスは、後記の製造方法から、水素ガスであることが一般的であるが、本発明は、これに限定されるものではない。

また、本発明の気泡入り多結晶シリコンの破碎方法は、特に制限されるものではなく、ジョークラッシャー、ピンミル等の公知の破碎機を使用した破碎方法により、微粒子の発生を抑えて、高い収率で多結晶シリコンの破碎物を得ることが

可能である。

本発明の多結晶シリコンの製造方法は特に制限されるものではないが、前記多結晶シリコンの製造方法として示したように、シリコン融液に水素ガスが溶け込みやすいことを利用して、水素ガスの雰囲気中で溶融したシリコンを液滴とし、

5 自然落下および液滴中に水素気泡を閉じ込めた状態にまで冷却させることにより実施するのが好ましい。

本発明の気泡入り多結晶シリコンの製造方法において、水素の存在下で溶融させたシリコンを得る方法としては、シリコンを溶融しながらあるいは溶融したシリコンを水素ガスと接触させる方法を採用することもできるが、シリコン融液に

10 最も効率的に水素を溶け込ませる方法として、水素の存在下で、クロロシラン類を原料としたシリコンの析出と該シリコンの溶融とを同時進行的に実施する方法が挙げられる。

具体的には、水素ガスとクロロシラン類との混合ガスをシリコンの融点以上に加熱された加熱体の表面に接触せしめ、シリコンの析出と溶融とを同時進行的に行う態様が挙げられる。

15

上記クロロシラン類としては、分子内に水素を含むクロロシラン類、例えばトリクロロシラン、ジクロロシランがシリコン融液中の水素濃度をより高めることができるため好適である。

また、上記クロロシラン類に対する水素の使用割合は、公知の割合が特に制限なく採用されるが、より高濃度の水素雰囲気を形成するためには、水素／クロロシラン類のモル比が、5～50となるように調整することが好ましい。

20

また、このようにして水素が溶け込んだシリコン融液を液滴として自然落下せしめ、0.2～3秒の時間内に上記水素の気泡を液滴中に閉じ込める。閉じ込め方法は特に制限されないが、1,100℃以下、好ましくは、1,000℃以下、

25 特に、500℃以下の表面温度を有する冷却材と接触させる方法が有効であり、本発明において好適に使用される。

上記方法において、シリコン融液を液滴として自然落下させることが重要である。すなわち、シリコン融液中に存在する過飽和の水素ガスは、時間の経過と共に

に集合して気泡となるが、該融液をそのまま固化したのでは、該気泡は重力の影響で上方に向かい、溶け込んでいたはずの水素ガスは極めて容易に外部に放出されるのである。

これに対して、上記シリコン融液を自然落下させることにより、無重力状態となり、ここでは浮力が存在しないため、ガス化した水素は液滴内に留まる。この自然落下の時間は0.2～2秒が好ましい。

この場合、気泡が該液滴中に留まり中央部に集まる機構としては、下記のように推定される。すなわち、融液が保持されている基材から落下させる際、液滴は変形に伴う運動量を持ち、その表面張力からすぐに球形になろうとするため、変形に由来する運動量は回転の角運動量へと変化するため、無重力ではあっても、上記回転運動によって液滴内部には遠心力が働く。そして、この遠心力が重力の代わりとなり、内部に存在していた水素の気泡は、中央部に向かって浮力が働き、その結果、液滴の中央部に、気泡が集合する。

上記気泡が中央部に集まるための条件は、液滴の回転角速度と経過時間に依存する。液滴に与える初期の運動量は、分離に際して糸を長く引くようにするほど、回転の運動量は大きくなり、角速度は大きくなる。すなわち、シリコン融液と基材との密着性が高いほど、内部の気泡は中央部に速く集まり、残りやすくなる。シリコン融液との密着性を考えた場合、基材には SiO_2 や窒化珪素なども使用できるが、より濡れ性の高い SiC 、あるいは始めは濡れ性が悪くても容易にシリサイドを形成し、濡れ性が高くなるカーボン材を使用するほうが、本発明の効果

をより顕著に示すことができる。

本発明の上記方法において、シリコンの液滴が存在する加熱体を離れ、気泡を閉じ込めるまでの時間は、少なくとも、本発明の前記見かけ密度を達成することができる程度に、気泡が液滴の中央に集まる状態まで維持し得る時間であることが必要であり、0.2秒以上、さらには0.4秒以上、さらには0.6秒以上であることが好ましい。

逆に、折角中央に集めた気泡も、ゆっくり冷却したのでは拡散して外部に逃げるため、上記時間は、3秒以下、好ましくは2秒以下とする。

シリコンの液滴が存在する加熱体を離れ、気泡を閉じ込めるまでの時間は、該加熱体の材質により、液滴に与えられる角速度が多少異なると予測され、十分に角速度を大きくできるSiCを基材に使用した場合に比べ、濡れ性の悪い窒化珪素を基材に使う場合は、上記時間を多少長めにとることが好ましい。

- 5 本発明において、液滴を冷却材と接触させる操作において、該冷却材は、固体、液体、ガス等、特に制限されない。

- 上記冷却材を使用した好適な態様を例示すれば、シリコンと実質的に反応しない材質、例えば、シリコン、銅、モリブデン等の部材により冷却材を構成し、この上にシリコン融液の液滴を落下させる態様、シリコンと実質的に反応しない液体の冷媒、例えば、液体四塩化珪素、液体窒素等を冷却材として使用し、この中にシリコン融液の液滴を滴下させる態様などが挙げられる。
- 10

また、上記冷媒を噴霧することにより生じる冷却ガスを冷媒として、シリコン融液の液滴と接触させることもできる。

- 上記固体の冷却材を使用する態様において、その表面は、必要に応じて、公知の冷却方法により直接的あるいは間接的に冷却してもよい。また、冷却材の上にシリコン融液の液滴が順次落下して固化することにより、気泡入り多結晶シリコンが堆積する場合もあるが、この場合、かかる気泡入り多結晶シリコンの最上面が冷却材として作用する。また、冷却材表面にシリコン融液の液滴が落下する際の衝撃を吸収するため、該冷却材の表面は、凹凸があることが好ましく、例えば、シリコン粒子等の粒状物をあらかじめ存在させておくことが好ましい。この場合、該シリコン粒子として、得られた気泡入り多結晶シリコンの一部を使用することが特に好ましい。
- 15
- 20

- 本発明の方法を実施するための装置は、特に制限されるものではないが、連続的にシリコン融液の液滴を落下させるために好適な装置として、前記多結晶シリコンの製造装置として示した装置が好適である。
- 25

図1および図2には、上記装置の基本的な態様についての概略図が示されている。すなわち、図1および図2の製造装置は、

(a) 下端にシリコン取出口となる開口部を有する筒状容器、

(b) 上記筒状容器の下端から任意の高さまでの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱装置、

(c) 上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内管よりなり、シリコンの融点以上に加熱された内壁により囲まれる空間に該内管の一方の開口を下方に向け

5 て設けることにより構成されたクロロシラン類供給管、

(d) 筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管、

および、場合により、さらに、

(e) 上記筒状容器内に水素ガスを供給する水素供給管

10 を具備する。該水素供給管は前記第1シールガス供給管から水素を供給する場合には、なくてもよい。

本発明のシリコン製造装置において、筒状容器1は、シリコン取出口として、後で詳述するように、その内部で析出・溶解したシリコンが自然流下により容器外に落下し得る開口部2を有する構造であればよい。

15 従って、筒状容器1の断面形状は、円状、多角状等の任意の形状を採ることができる。また、筒状容器1は、製作を容易にするために、図1～図3に示すような断面積が各部分で等しい直胴状にすることもできるし、反応ガスの滞在時間を長くしてクロロシラン類のシリコンへの転化率（以下、単に転化率ともいう）を向上させるために、図4に示すような断面の一部が他の部分よりも拡大された形状にすることも好適である。

一方、筒状容器1における開口部2の開口の仕方も、図1に示すように、ストレートに開口した態様でもよいし、下方に向かって徐々に径が減少するように絞り部を形成した態様でもよい。

また、筒状容器1の開口部2は、その周縁が水平となるように構成する態様でも問題なくシリコン融液を液滴として滴下し得るが、図5に示すように周縁が傾斜するように構成する態様、さらには図6に示すように周縁を波状に構成する態様とすることにより、該開口部2の周縁より落下するシリコン融液の液滴の粒径をより均一に調整することができるため好ましい。

さらに、上述した何れの開口部周縁の形状においても、熔融シリコンの液滴の粒径を揃えるため、先端部に向かって肉厚が次第に薄くなるエッジ状にすることがより好ましい態様である。

上記筒状容器 1 は、1, 430℃以上に加熱され、その内部はクロロシラン類
5 やシリコン熔融液に接触するため、これらの温度条件や接触物に対して十分に耐える材質を選択することが長期間の安定したシリコンの製造を行う上で望ましい。

かかる材質としては、例えば、グラファイト等の炭素材料、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化ホウ素 (BN) および窒化アルミ (AlN) 等のセラミックス材料の、単独材料または複合材料が挙げられる。

10 これらの材料のうち、炭素材料を基材として、少なくともシリコン熔融液と接触する部分を窒化ケイ素または窒化ホウ素または炭化ケイ素で被覆することにより、筒状容器の寿命を著しく増大できるため、工業的連続使用において特に好ましい。

本発明のシリコン製造装置において、上記筒状容器 1 には、その下端から任意
15 の高さまでの周壁をシリコンの融点以上の温度に加熱するための加熱装置 3 が設けられる。上記温度に加熱する幅、すなわち、筒状容器 1 の下端からの加熱装置 3 を設ける高さは、筒状容器の大きさや上記加熱温度、さらに、供給されるクロロシラン類の量などを考慮して適宜決定すればよいが、一般に、該加熱装置によってシリコンの融点以上に加熱される筒状容器の範囲が、該筒状容器 1 の全長
20 に対する下端からの長さが 20～90%、好ましくは、30～80%の長さとなるように決定する。

この加熱装置 3 は、筒状容器の内壁をシリコンの融点以上、すなわち、1, 430℃以上に加熱することができるものであれば、公知の手段が特に制限なく採用される。

25 具体的な加熱装置を例示すれば、図 1 に示すように、外部からのエネルギーにより筒状容器内壁を加熱する装置が挙げられる。より具体的には、高周波による加熱装置、電熱線を用いる加熱装置、赤外線を用いる加熱装置等がある。

これらの装置のうち、高周波を用いる加熱装置は、高周波を放出する加熱コイ

ルの形状をシンプルにしながら、筒状容器を均質的な温度に加熱することができるため、好適である。

本発明のシリコン製造装置において、クロロシラン類供給管 5 は、シリコンの融点以上に加熱された筒状容器 1 の内壁によって囲まれた空間 4 にクロロシラン
5 類 A を直接供給するためのものであり、空間 4 内に下方に向かって開口するように設けられる。

なお、クロロシラン類供給管 5 の開口方向を示す「下方」とは、垂直方向のみに限定されず、供給されたクロロシラン類が該開口に再度接触しないように開口する態様が全て含まれる。しかし、最も好適な態様は、平面に対して垂直方向に
10 該供給管を設ける態様である。

また、クロロシラン類供給管 5 より供給されるクロロシラン類は、他のシリコン原料であるモノシランに比べて熱分解温度が高く、シリコンの融点以上に加熱された筒状容器の空間 4 において管内が加熱されたとしても、著しく分解することはないが、該供給管の熱による劣化を防止し、また、少量ではあるがクロロシ
15 ラン類が分解するのを防止するため、冷却を行うことが好ましい。

冷却手段の具体的態様は、特に制限されないが、例えば、図 1 に示すような、内部に水、熱媒油等の冷媒液体を D_1 から供給し、 D_2 より排出するようにした流路を設けて冷却する液体ジャケット方式、図示されていないが、クロロシラン類供給管に二重管以上の多重環ノズルを設け、中心部からクロロシラン類を供給
20 し、外環ノズルから冷却ガスをパージして中心ノズルを冷却する空冷ジャケット方式などが挙げられる。

クロロシラン類供給管の冷却温度は、供給管を構成する材質が著しく劣化しない程度に冷却されればよく、一般には、供給するクロロシラン類の自己分解温度未満に設定すればよい。600℃以下まで冷却することが好ましい。より好ま
25 くは、具体的には、TCS または四塩化ケイ素 (SiCl_4 、以下 STC という) を原料として用いる場合は、好ましくは 800℃以下、より好ましくは 600℃以下、最も好ましくは 300℃以下とすることがよい。

クロロシラン類供給管 5 の材質としては、筒状容器 1 と同様の材質のほか、石

英ガラス、鉄およびステンレス鋼等も使用できる。

本発明のシリコン製造装置のうち、図4に示すように、筒状容器の一部に拡大部を設けた態様においては、上記クロロシラン類供給管の開口部を該拡大部の空間に設けることが好ましい。こうすることによって、加熱された内壁から該開口部を離すことができ、該クロロシラン類供給管でのシリコンの析出を防止するための冷却を一層容易に行うことができる。

本発明において、第1シールガス供給管7は、クロロシラン類供給管5の開口位置より上部に存在する筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスBを供給するために設けられる。すなわち、本発明は、原料として供給されたクロロシラン類が、筒状容器の内壁において、シリコンを析出することはできるが溶融することはできない低温領域と接触して固体シリコンが析出するのを防止するため、シリコンの溶融が起こる高温の空間にクロロシラン類を直接供給する。しかしながら、筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙には同様の低温領域が存在する。

そのため、本発明の装置においては、上記間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管7を設けて上記低温領域が存在する間隙にシールガスを満たすことにより、クロロシラン類と水素との混合ガスが侵入して該低温領域で固体シリコンが析出するのを効果的に防止することができる。

本発明において、第1シールガス供給管7は、クロロシラン類供給管5の開口位置より上部であれば特に制限されないが、加熱装置3が存在しない筒状容器壁面に設けることが好ましい。

また、第1シールガス供給管7より供給されるシールガスは、シリコンを生成せず、かつクロロシラン類が存在する領域においてシリコンの生成に悪影響を与えないガスが好適である。具体的には、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや後記の水素等が好適である。

この場合、シールガスの供給量は、前記温度勾配の存在する空間を常に満たす圧力を保つ程度に供給されていれば十分である。かかる供給量を低減するには、該空間の全体あるいは下部の断面積を小さくするように、筒状容器1の形状、あ

るいは、クロロシラン類供給管の外壁の形状等を決定すればよい。

本発明のシリコン製造装置において、クロロシラン類と共に析出反応に供される水素を供給するための水素供給管は、クロロシラン類供給管 5 と独立して筒状容器 1 前記空間 4 に供給し得る位置に開口するものであれば、特に制限されない。

- 5 従って、シリコン製造装置を構成する筒状容器 1 の構造、大きさ等を勘案して、クロロシラン類との反応を効率よく行うことのできる箇所に適宜設けることが好ましい。具体的には、図 1 において、第 1 シールガス供給管 7 にシールガスとして水素 C を供給する態様が好適である。また、図 2 に示すように筒状容器 1 の側壁に水素 C を供給するための水素供給管 8 を取り付ける態様も挙げられる。もちろん、上記 2 つの態様を併用することも可能である。

本発明の多結晶シリコン製造装置は、上述したように、

- ①シリコンの析出・溶融を筒状容器の内面で行い、
②該筒状容器内におけるシリコンの溶融域までクロロシラン類の供給管を挿入し
そして
15 ③該筒状容器とクロロシラン類の供給管との間隙にシールガスを供給する構造を有する。

上記①の構成により、シリコンの析出・溶融を行うための加熱面の熱効率が極めて高くすることができ工業的に非常に有利である。

- また、②および③の組合せにより、装置内で、固体シリコンが析出したまま溶
20 融しないで存在するのを完全に防止することができる。

- 本発明のシリコン製造装置において、その他の構造は、特に制限されるものではないが、好適な態様を例示すれば、下記の態様を挙げることができる。例えば、筒状容器 1 内で発生する排ガスを効率よく回収するために、また、筒状容器 1 の開口部 2 より溶融落下するシリコン融液の液滴を外気と触れることなく冷却固化
25 せしめて回収するために、該筒状容器の少なくとも下端開口部を、排ガスの排出管 12 を接続した密閉容器 10 によって覆う態様が好ましい。これによって高純度のシリコンを工業的に得ることができる。

上記密閉容器 10 の代表的な態様は図 3 および 4 に示されている。前記筒状容

器 1 のシリコン取出口に当たる開口部 2 を覆い、シリコン融液が落下し得る冷却空間 15 を形成すると共に、排ガスを取り出すガス排出管 12 を設けて構成されることが好ましい。

上記密閉容器 10 は、筒状容器 1 の開口部 2 の縁部を突出させる状態で該筒状容器の下端部を覆うように設ければよく、例えば、該開口部近辺の筒状容器の外周で接続してもよい。しかしながら、接続箇所から離れた位置の密閉容器の表面において前記固体シリコンが析出する低温領域が存在する可能性が高いため、図 3 および 4 に示すように、該開口部を含む高温の領域から離れた筒状容器の上方部の外周で接続するか、あるいは、筒状容器全体を覆うように設けることが好ましい。

筒状容器 1 より排出されるガス中に存在するクロロシラン類は、もはやそれ以上のシリコンを析出しない安定的なガス組成にまで近づいており、シリコンを析出したとしてもその量は少ない。

しかし、密閉容器 10 においても固体シリコンの析出を可及的に防止するためには、図 3 および 4 に示すように、筒状容器の外壁と密閉容器の内壁とによって形成される間隙にシールガス E を供給する第 2 シールガス供給管 11 を設ける態様が好適である。

上記シールガスの種類、供給量等は前記第 1 シールガス供給管 7 にシールガスを供給する場合と同様に決定することができる。

上記態様において、特にシールガスによる効果を十分に発揮させるためには、筒状容器 1 周囲を流通するシールガスの線速度を、少なくとも 0.1 m/s 、好ましくは 0.5 m/s 、最も好ましくは 1 m/s 以上とすることがよい。

密閉容器 10 の材質としては、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料等がいずれも好適に使用できるが、工業装置として頑丈でありかつ高純度のシリコンを回収することを両立するために、金属製回収室の内部を、シリコン、テフロン、石英ガラス等でライニングを施すことがより好適である。

一方、筒状容器 1 での反応後の排ガスは、密閉容器 10 に設けられたガス排出管 12 より取り出される。

また、筒状容器 1 より熔融落下した熔融シリコンは、密閉容器 10 の冷却空間 15 を落下するうちに、あるいは、落下時に底面に存在する冷却材と接触することにより冷却され、固化したシリコン 23 として容器下部に蓄積され、取り扱い容易な温度までに冷却される。上記冷却空間を十分長く設定すると粒状化されたシリコンが得られ、該冷却空間が短い場合は、落下の衝撃により塑性変形した固体シリコンが得られる。

本発明の前記気泡入り多結晶シリコンを製造する場合、筒状容器内壁において水素の存在下に生成したシリコン融液が液滴として自然落下し、固化される条件を該空間部 15 の長さおよび冷却材として働く底面の冷却条件を適宜設定することにより、気泡入り多結晶シリコンを効率よく製造することができる。

なお、上記冷却を促進するために、冷却ガス H の供給管 13 を設けることは好適な態様である。また、図には示していないが、密閉容器 10 の底面に、別途、固体または液体の冷却材を存在させてシリコン融液の液滴をより強力に冷却することも、必要に応じて実施することができる。かかる固体冷却材としてはシリコン、銅、モリブデン等を使用することができ、また、液体の冷却材としては、液体四塩化珪素、液体窒素等を使用することができる。

また、密閉容器 10 には、必要に応じて、固化したシリコン I を連続的あるいは断続的に抜き出す取出口 17 を設けることも可能である。上記取出口の形式は、シリコンが部分的に融着した凝集状態で得られる場合は、密閉容器の下部が取り替えてできる構造を採用することが好ましい。

また、上記シリコンの冷却をより効果的に実施するために、密閉容器 10 に冷却装置 14 を設けることが好ましい。かかる冷却の態様は、例えば、図 3 および 4 に示すように、内部に水、熱媒油、アルコール等の冷媒液体を F_{11} から F_{12} 、 F_{21} から F_{22} 、あるいは、 F_{31} から F_{32} に流通させる流路を設けて冷却する液体ジャケット方式によることが最も好ましい。

図 3 および 4 に示す態様のように、密閉容器 10 を筒状体の上部で接合した場合、材質保護のために適宜ジャケット構造にして熱媒油等の冷却媒を流通することもできるし、材質に耐熱性がある場合には熱効果を高めるために断熱材を施し

て保温することもできる。

以上の説明より理解されるように、本発明の気泡入り多結晶シリコンは、粒状多結晶シリコンを製造するための破碎における微粒子の発生量が極めて少なく、しかも、粉碎前は軽質であり、多結晶シリコンを使用する種々の用途におけるシリコンの供給源として極めて有用である。

また、本発明の気泡入り多結晶シリコンの製造方法は、上記気泡入り多結晶シリコンを再現性よく、安定に製造することが可能であり、工業的な実施において有用である。

さらに、本発明の多結晶シリコンの製造装置は、前記多結晶シリコン発泡体の製造方法にも適すると共に、上記以外の形態の多結晶シリコンを含む多結晶シリコンを高速でかつ長期間安定して連続的に製造することが可能である、工業的に極めて有用な装置である。

実施例

以下、本発明を詳細に説明するために実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

粒子径はJ I S - Z 8 8 0 1 に準じて測定した値である。

実施例 1

下記に示すように、図 3 と同様な多結晶シリコン製造装置を構成し、多結晶シリコンを連続して製造した。

内径 2 5 mm、長さが 5 0 c m で、下部に開口部 2 を持つ炭化ケイ素製筒状容器 1 に、その上部 1 0 c m の位置から下端までの周囲に加熱装置 3 として高周波加熱コイルを設置した。図 2 に示す通液可能なジャケット構造をもつ、内径 1 0 mm、外径 1 7 mm のステンレス製のクロロシラン類供給管 5 を、該筒状容器の上端から 1 5 c m の高さまで挿入した。密閉容器 1 0 は、内径 5 0 0 mm、長さが 3 m のステンレス製とした。

なお、上記筒状容器の下端の周縁は図 5 に示す形状とした。

クロロシラン類供給管の冷却ジャケットに通水して、管の内部を 5 0 ℃ 以下に

維持すると共に、密閉容器 10 の下部ジャケットにも通水し、筒状容器 1 上部の水素供給管 14、および密閉容器 10 の上部のシールガス供給管 11 から水素ガスをそれぞれ 5 L/min 流通させたのち、高周波加熱装置を起動して、筒状容器 1 を $1,500^\circ\text{C}$ に加熱した。容器内の圧力は、ほぼ大気圧であった。

- 5 クロロシラン類供給管 5 にトリクロロシランを 10 g/min の速度で供給したところ、約 0.6 g/min の速度でほぼ均一な粒径を有する粒状のシリコン液滴が自然落下中に観察された。この場合のトリクロロシランの転化率は約 30% であった。

- 10 該シリコン融液を、筒状容器の開口部から分離落下させた。この時、筒状容器の下部開口部先端は、十分にシリコンで濡れ、表面はシリコンで覆われていた。

50 時間反応を継続した後、運転を停止して装置内部を開放観察したところ、シリコンによる閉塞は発生していなかった。

上記分離落下させたシリコン融液の液滴を自然落下させ、0.5 秒で密閉容器 7 の底部に設けた冷却受け部 9 と接触させた。

- 15 なお、冷却受け部 9 は、あらかじめ得られた気泡入り多結晶シリコンの粒子を敷き詰め、その表面温度が、 300°C に保持されるように冷却した。

得られた気泡入り多結晶シリコン 10 の見かけ密度は、 1.66 g/cm^3 であった。

- 20 上記気泡入り多結晶シリコンを破碎したところ、平均粒子容積 0.1 cc の不定形粒子が得られた。この粒子をハンマーで割ったところ、その破断面には、気泡の跡が多数観察された。また、該シリコン粒子をダイヤモンドで研磨し、断面を観察したところ、中央部に直径 0.5 mm から 1 mm の気泡が多数存在していた。

- 25 また、多結晶シリコン発泡体の上記粒子 100 g をジョークラッシャーにより、最大粒子径が 2 mm 以下になるまで破碎し、破碎物の粒子径をレーザー回折散乱粒度分布測定装置 SK LASER PRO-7000 (セイシン企業製) で測定したところ、目開き $180 \mu\text{m}$ のふるいを通過する微粒子の発生率は 0.05% 未満であった。

実施例 2

実施例 1 において、四塩化珪素を原料としてシリコン融液を形成した以外はすべて実施例 1 と同じ条件で気泡入り多結晶シリコンを得た。

固化した粒子の見かけ密度を測定したところ、 2.05 g/cm^3 であった。

- 5 また、実施例 1 と同様に破碎した破碎物の粒子径を同様にして測定したところ、目開き $180 \mu\text{m}$ のふるいを通過する微粒子の発生率は 0.2% であった。

実施例 3

- トリクロロシランと水素を反応させてシリコン融液を形成する代わりに、下部に穴を空けたグラファイトの筒状容器に固体シリコンを充填し、水素雰囲気中、
10 高周波で $1,500^\circ\text{C}$ に加熱してシリコン融液を形成した。さらに水素の存在下で 30 分熔融状態を保持した後、融液上部より水素で圧力をかけ、下部の穴からシリコン融液を落下させた。

該分離落下させたシリコン融液の液滴を自然落下させ、 0.5 秒で下部に設けた冷却受け部 9 と接触させた。

- 15 なお、冷却受け部 9 は、あらかじめ得られた気泡入り多結晶シリコンの粒子を敷き詰め、その表面温度が、 300°C に保持されるように冷却した。

固化した粒子の見かけ密度を測定したところ、 2.11 g/cm^3 であった。

また、実施例 1 と同様に破碎した破碎物の粒子径を SK レーザーで測定したところ、目開き $180 \mu\text{m}$ のふるいを通過する微粒子の発生率は 0.2% であった。

20 比較例 1

実施例 1 において、冷却受け部と接触するまでの時間を 0.05 秒とした以外はすべて実施例 1 と同じ条件で操作して、多結晶シリコンを得た。得られた多結晶シリコン粒子には、目視できる気泡は観察されなかった。この粒子の見かけ密度は、 2.25 g/cm^3 であった。

- 25 また、実施例 1 と同様に破碎した破碎物の粒子径を同様に測定したところ、目開き $180 \mu\text{m}$ のふるいを通過する微粒子の発生率は 1% であった。

比較例 2

実施例 1 において、冷却受け部として、下部にヒーターを設け $1,350^\circ\text{C}$ に

加熱した石英板を使用し、ゆっくりと冷却した。

このシリコン中には、気泡が存在しなかった。この粒子の見かけ密度は、 2.33 g/cm^3 であった。

また、実施例 1 と同様に破碎した破碎物の粒子径を同様に測定したところ、
5 00 μm 以下の微粒子の発生率は 2 %であった。

比較例 3

実施例 1 の冷却ジャケット構造 6 を持つ、内径 10 mm、外径 17 mm のステンレス製のクロロシラン類供給管 5 を、該筒状容器の上部から 5 cm の高さまで挿入した。その他は実施例 1 と同様の条件で運転を実施した。

10 運転開始当初は約 0.6 g/min の速度で粒状のシリコンを得ることができたが、約 15 時間後にはトリクロロシランおよびシール水素を供給することが困難になった。

停止後開放観察したところ、筒状容器 1 の内部の上部付近がほとんど閉塞していた。閉塞物はシリコンであった。

15 実施例 4

図 4 に示すシリコン製造装置を下記のように製造して粒状のシリコンを連続して得た。

クロロシラン類供給管 5 の挿入部分および開口部 2 の内径が 25 mm で、中央部付近が 20 cm にわたってその内径が 50 mm に拡大され、かつテーパ部が
20 それぞれ 5 cm の長さで形成されている、全長 50 cm の炭化ケイ素製筒状容器 1 に、その上端 10 cm の位置から下端までの周囲に加熱装置 3 として高周波加熱コイルを設置した。図 2 に示す通液可能なジャケット構造をもつ、内径 10 mm、外径 17 mm のステンレス製のクロロシラン類供給管 5 を、該筒状容器 1 の上端から 15 cm の高さまで挿入した。密閉容器 10 は、内径 750 mm、長さ
25 が 3 m のステンレス製とした。

なお、上記筒状容器の下端の周縁は図 6 に示す形状とした。

クロロシラン類供給管の冷却ジャケットに通水して、管の内部を 50℃以下に維持すると共に、密閉容器の下部ジャケットにも通水し、筒状容器上部の水素供

給管 14、および密閉容器 10 の上部のシールガス供給管 21 から水素ガスをそれぞれ 5 L/min 流通させたのち、高周波加熱装置を起動して、筒状容器 1 を 1, 500℃ に加熱した。容器内の圧力は、ほぼ大気圧であった。

- クロロシラン類供給管 5 にトリクロロシランを 10 g/min の速度で供給したところ、約 1 g/min の速度でほぼ均一な粒径を有する粒状のシリコンの液滴が自然落下中に観察された。この場合のトリクロロシランの転化率は約 50 % であった。

50 時間反応を継続した後、運転を停止して装置内部を開放観察したところ、シリコンによる閉塞は発生していなかった。

請求の範囲

1. 内部に気泡を有しそして見かけ密度が 2.20 g/cm^3 以下である気泡入り多結晶シリコン。

5

2. 独立粒子の集合体あるいは独立粒子の凝集体の形態にある請求項1に記載の気泡入り多結晶シリコン。

3. 独立粒子の集合体が 100 g 中1個の独立粒子の重量が $0.2 \sim 2 \text{ g}$ の範囲
10 にある独立粒子が 50 g 以上を占めて構成される請求項2に記載の気泡入り多結晶シリコン。

4. 独立粒子の集合体が独立粒子の凝集体の凝集を解散して形成される請求項2に記載の気泡入り多結晶シリコン。

15

5. 複数個の独立気泡を含有しかつそれらの独立気泡が粒子の中央部に存在する請求項1に記載の気泡入り多結晶シリコン。

6. 請求項1に記載の気泡入り多結晶シリコンの破碎物。

20

7. 平均粒径が $200 \mu\text{m}$ を超え 5 mm 以下である請求項6に記載の破碎物。

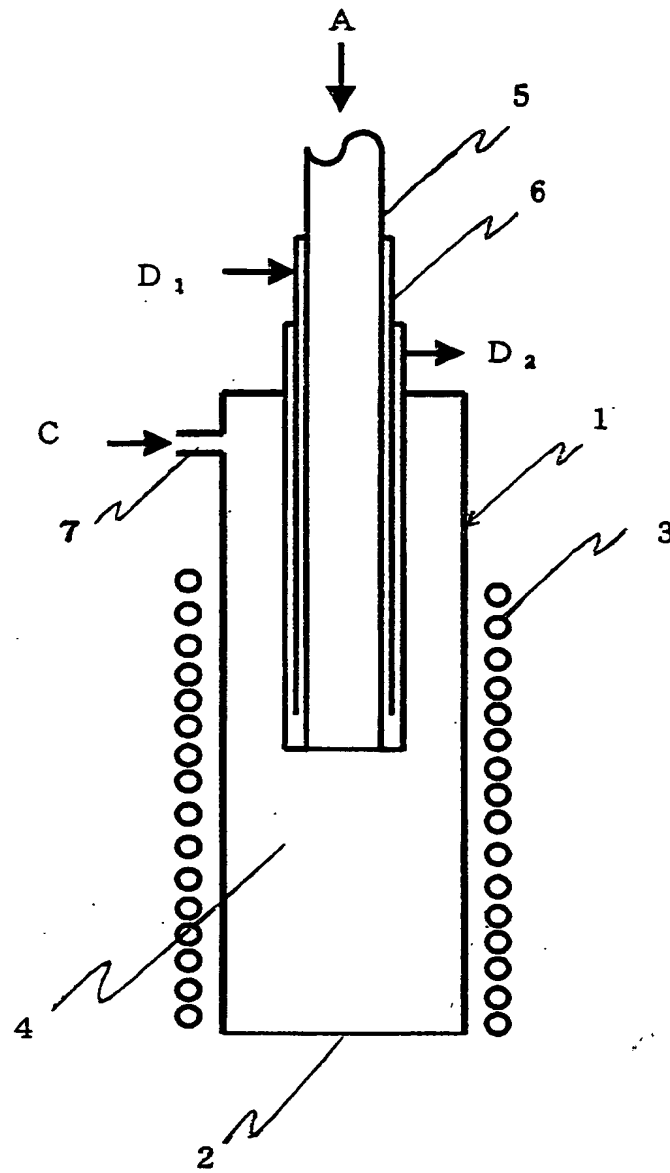
8. 水素の存在下で熔融させた水素を含むシリコンの液滴を、 $0.2 \sim 3$ 秒の間に、自然落下させそして液滴中に水素気泡を閉じ込めた状態にまで冷却せしめる
25 ことを特徴とする、気泡入り多結晶シリコンの製造法。

9. 自然落下を $0.2 \sim 2$ 秒の間実施する請求項8に記載の方法。

10. 水素とクロロシラン類を原料とするシリコンの析出反応および析出したシリコンを水素の存在下で熔融させる反応を同時進行的に実施して上記水素を含むシリコンの液滴を準備する請求項8に記載の方法。

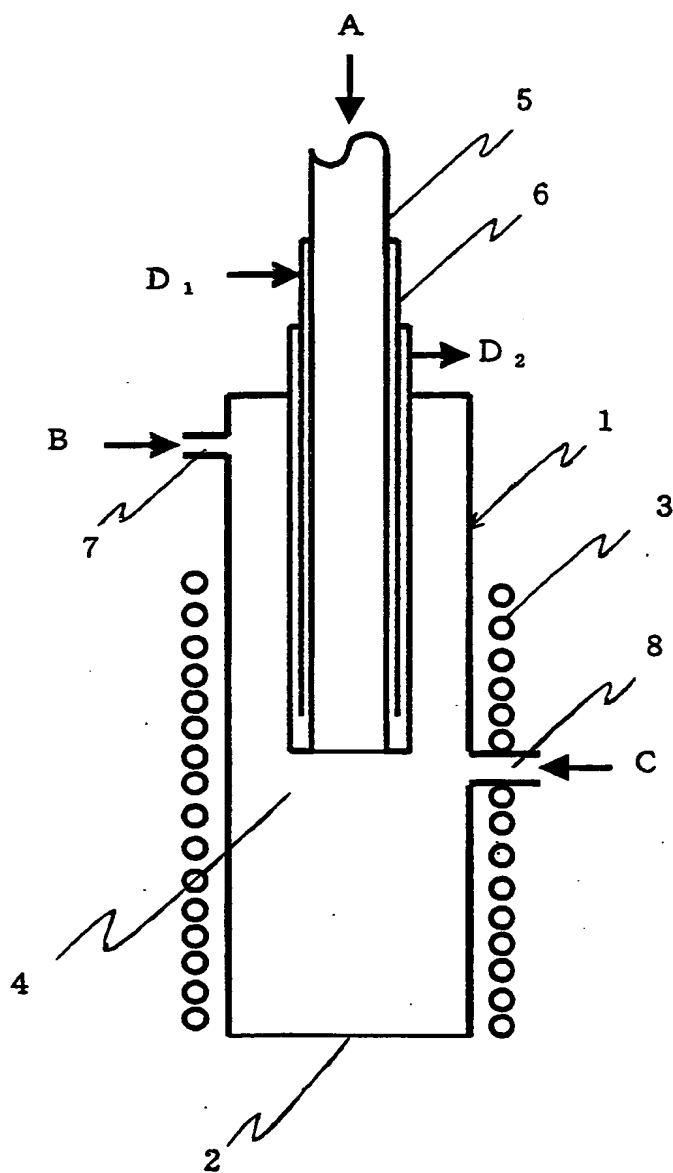
- 5 11. (a) 下端にシリコン取出口となる開口部を有する筒状容器、
(b) 上記筒状容器の下端から任意の高さまでの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱装置、
(c) 上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内管よりなり、シリコンの融点以上に加熱された内壁により囲まれる空間に該内管の一方の開口を下方に向けて設けることにより構成されたクロロシラン類供給管、および
- 10 (d) 筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管、
を具備することを特徴とする多結晶シリコンの製造装置。
- 15 12. (e) 上記筒状容器内に水素ガスを供給する水素ガス供給管をさらに有する請求項11に記載の装置。
13. 上記筒状容器内に前記筒状容器の下方に、間隔をあけて、筒状容器下端から落下する液滴を受ける冷却受け部を配置した請求項11に記載の装置。
- 20 14. 筒状容器の少なくとも下端部を覆い、かつ、該筒状容器の下方に空間を形成する密閉容器を有し、該密閉容器には排ガス取出用配管が設けられ、そして、筒状容器の外壁と密閉容器の内壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第2シールガス配管が設けられた請求項11～13のいずれかに記載の多結
- 25 晶シリコン製造装置。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



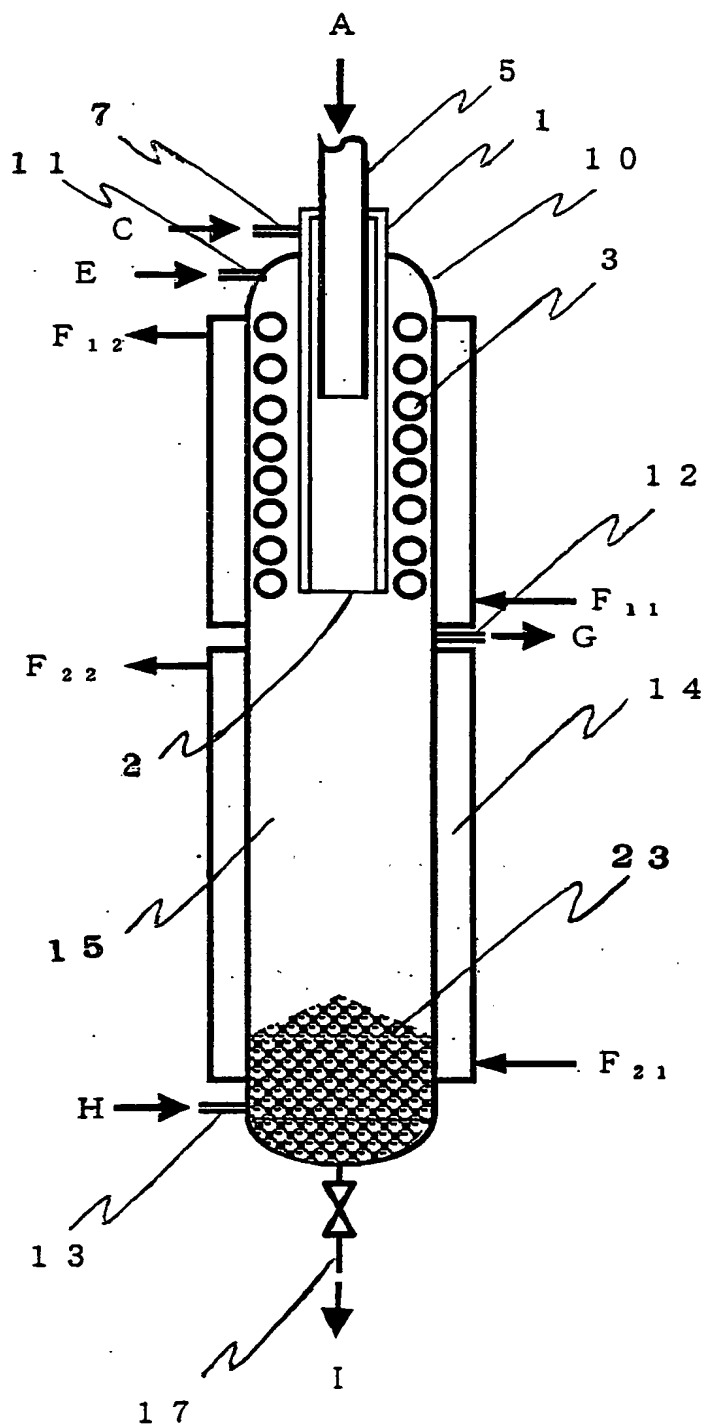
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 2



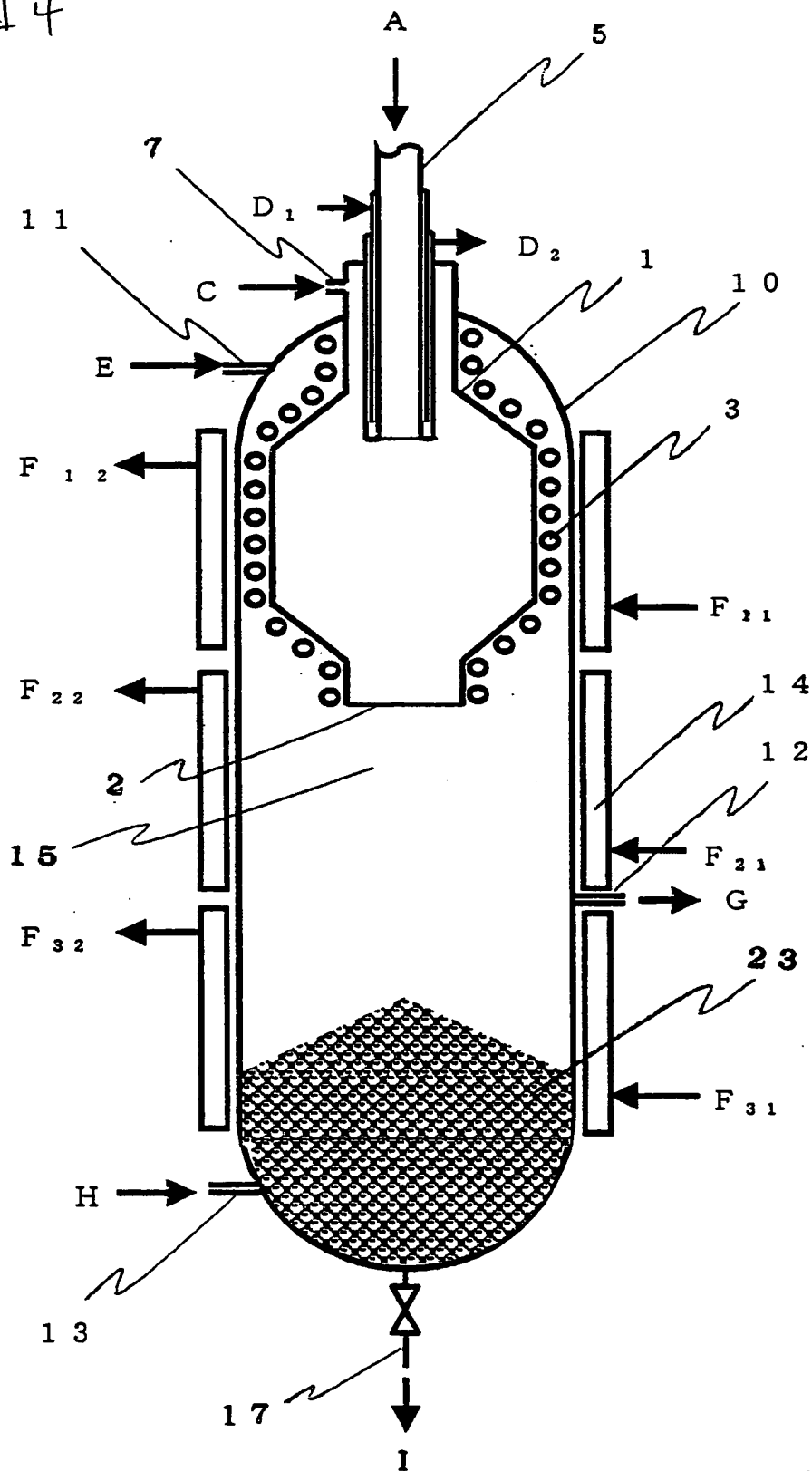
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3



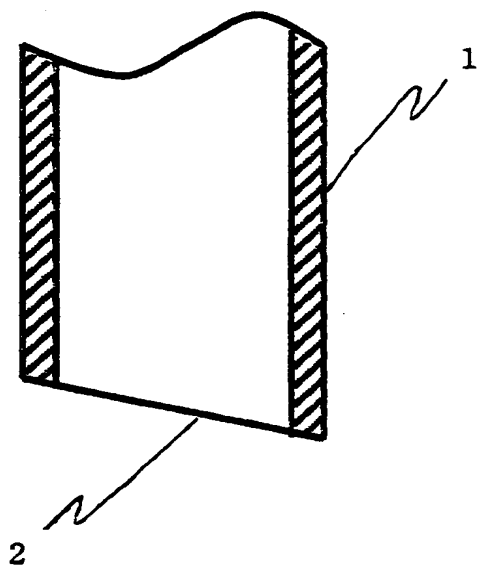
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 4

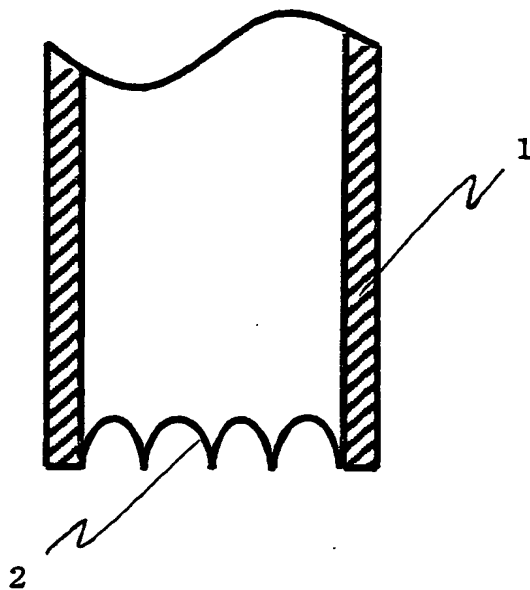


THIS PAGE BLANK (USPTO)

5



6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

PCT

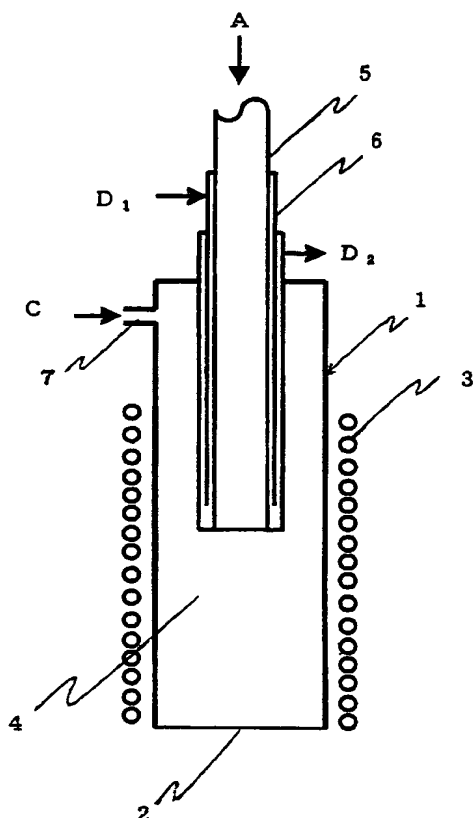
(10) 国際公開番号
WO 01/85613 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/02 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03865 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 若松 智 (WAKA-MATSU, Satoru) [JP/JP]. 小田 開行 (ODA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 9 日 (09.05.2001) (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, IN, KR, NO, US.
(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) 優先権データ: 特願2000-139023 2000 年 5 月 11 日 (11.05.2000) JP 添付公開書類:
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP). — 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYCRYSTALLINE SILICON AND PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多結晶シリコン、その製造方法および製造装置



(57) Abstract: A polycrystalline silicon which has bubbles therein and has an apparent density of 2.20 g/cm³ or lower. In crushing, the amount of fine particles generated is extremely small and the silicon can be easily pulverized. This silicon is produced by keeping silicon molten in the presence of hydrogen, naturally dropping droplets of the resultant hydrogen-containing silicon over 0.2 to 3 seconds, and cooling the falling droplets to such a degree that hydrogen bubbles are confined therein. This silicon is produced in an apparatus which comprises a cylindrical vessel where silicon is precipitated and melted and a chlorosilane feed pipe inserted into the cylindrical vessel so as to extend to the silicon melting zone in the vessel, and which has a structure for supplying a sealing gas to the space between the cylindrical vessel and the chlorosilane feed pipe.

[続葉有]

WO 01/85613 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

内部に気泡を有し、見かけ密度が 2.20 g/cm^3 以下である気泡入り多結晶シリコン。このシリコンは破碎の際、微粒子の発生が非常に少なく、かつ、容易に粉碎できる。

このようなシリコンは、水素の存在下で溶融させた水素を含むシリコンの液滴を 0.2 ～ 3 秒の間に、自然落下させ、液滴中に水素気泡を閉じこめた状態にまで冷却せしめることにより製造される。

このようなシリコンは、シリコンの析出・溶融が筒状容器の中で行われ、筒状容器内のシリコンの溶融域までクロロシラン類の供給管が挿入され、筒状容器とクロロシラン類の供給管との間隙にシールガスを供給する構造を有する装置内で製造される。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03865

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C01B 33/02 | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C01B 33/00-33/193 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA FILE (STN), WPI/L | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 11-314996 A (Digital Wave K.K.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text (Family: none) | 1-14 |
| A | JP 10-273310 A (Mitsubishi Materials Corporation), 13 October, 1998 (13.10.98), Full text (Family: none) | 1-14 |
| A | JP 10-33969 A (Jiyousuke NAKADA), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none) | 1-14 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 25 July, 2001 (25.07.01) | | Date of mailing of the international search report 14 August, 2001 (14.08.01) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| | | |
|--|---|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int.Cl. ⁷ C01B 33/02 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int.Cl. ⁷ C01B 33/00-33/193 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| CAファイル (STN), WPI/L | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 11-314996 A (有限会社デジタル・ウェーブ) 16. 11月. 1999(16. 11. 99) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | JP 10-273310 A (三菱マテリアル株式会社) 13. 10月. 1998(13. 10. 98) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | JP 10-33969 A (中田仗祐) 10. 2月. 1998(10. 02. 98) 全文参照 (ファミリーなし) | 1-14 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 06. 08. 01 | 国際調査報告の発送日 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 高崎 久子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)